

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Fuel cell power generation system

Patent Number: ☐ US5434015
Publication date: 1995-07-18
Inventor(s): YAMADA SHUJI (JP); KANDA MOTOYA (JP); YOSHIZAWA HIROYASU (JP); SONAI ATSUO (JP)
Applicant(s): TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO (JP)
Requested Patent: ☐ DE4329323
Application Number: US19930106978 19930816
Priority Number(s): JP19920239588 19920908; JP19930076761 19930402
IPC Classification: H01M16/00
EC Classification: H01M4/58E2, H01M8/04, H01M8/06B2, H01M8/24D2, H01M16/00F
Equivalents: ☐ JP6140065

Abstract

To generate electric energy to a load such as an electric car or the like, a fuel cell power generation system includes a fuel cell composed of a fuel electrode and an oxygen electrode with an electrolytic layer interposed therebetween so as to continuously supply electric power to the load, a secondary cell for supplying a required quantity of electric energy to the load at least during the initial time until the generation of electric energy is started with the fuel cell and a shifting unit serving to shift the power source of electric energy to the load from the fuel cell main body to the secondary cell or from the secondary cell to the fuel cell. An electrolytic layer constituting the fuel cell is composed of a film of high molecular material having ionic conductivity, and the secondary cell is a secondary lithium cell consisting of a nonaqueous solution based material or a solid electrolyte based material as an electrolyte.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 43 29 323 C 2

21 Aktenzeichen: P 43 29 323.9-45
22 Anmeldetag: 31. 8. 93
43 Offenlegungstag: 10. 3. 94
46 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 2. 5. 98

61 Int. Cl.⁸:
H 01 M 8/00
H 01 M 10/00
H 01 M 4/98

DE 43 29 323 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Unionspriorität: 32 33 31

08.09.92 JP 239588/92 02.04.93 JP 76761/93

73 Patentinhaber:

Kabushiki Kaisha Toshiba, Kawasaki, Kanagawa, JP

74 Vertreter:

Blumbach, Kramer & Partner, 81245 München

62 Teil in: P 43 45 319.8

72 Erfinder:

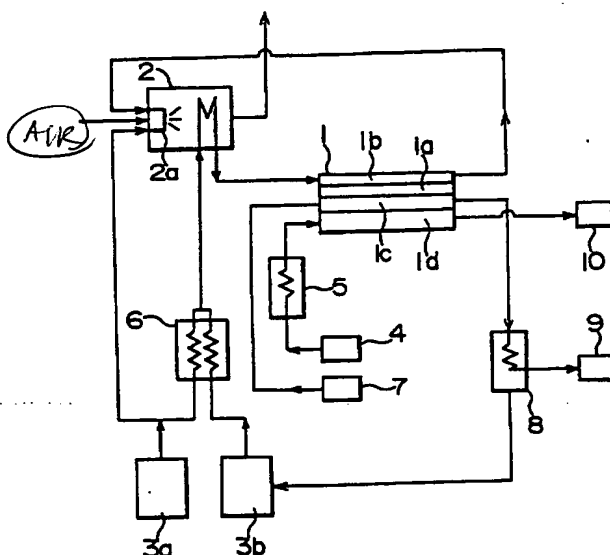
Yamada, Shuji, Tokio/Tokyo, JP; Kanda, Motoya,
Tokio/Tokyo, JP; Yoshizawa, Hiroyasu, Tokio/Tokyo,
JP; Sonai, Atsuo, Tokio/Tokyo, JP

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 35 28 673 C2
DE 29 49 011 C2
DE 40 01 684 A1
DE 33 45 958 A1
DE 33 45 958 A1
WO 93 09 572 A2

64 Brennstoffzellenstromerzeugungssystem

57 Brennstoffzellenstromerzeugungssystem enthaltend eine Reformereinheit (13) zum Erhitzen und Zersetzen eines Rohmaterials, das aus einem flüssigen Brennstoff und Wasser als Hauptbestandteile zusammengesetzt ist, wobei Verbrennungsgas zum Erzeugen von Wasserstoffgas verwendet wird, eine Brennstoffzelle (12) zur kontinuierlichen Versorgung einer vorbestimmten Last (33) mit elektrischer Energie, welche Brennstoffzelle (12) umfaßt eine elektrolytische Schicht (12a), eine längs einer Hauptoberfläche der elektrolytischen Schicht (12a) angeordnete Brennstoffelektrode (12b) und eine längs der anderen Hauptoberfläche der elektrolytischen Schicht (12a) angeordnete Sauerstoffelektrode (12c), wobei die Brennstoffelektrode (12b) das in der Reformereinheit (13) erzeugte Wasserstoffgas aufnimmt und die Sauerstoffelektrode (12c) Sauerstoff aufnimmt, so daß elektrische Energie erzeugt wird, Sekundärzellen (45a, 45b) zur Versorgung der Last (33) mit einer erforderlichen Menge an elektrischer Energie zumindest während der Anfangszeit, bis die Erzeugung elektrischer Energie in der Brennstoffzelle (12) beginnt, oder zu der Zeit zu der sich die Größe der Last (33) verändert, und eine Einrichtung (48a, 48b) zur Leistungsverchiebung oder zum Umschalten der Quelle der der Last (33) zuzuführenden elektrischen Energie von der Brennstoffzelle (12) zur Sekundärzelle (45a, 45b) oder von der Sekundärzelle (45a, 45b) zur Brennstoffzelle (12), wobei die elektrolytische Schicht (12a), die die Brennstoffzelle (12) aufbaut, aus einem Film hochmolekularen Materials mit ionischer elektrischer Leitfähigkeit zusammengesetzt ist und die Sekundärzelle (45a, 45b) eine sekundäre Lithiumzelle ist, welche aus einem auf nichtwässriger Lösung basierenden Material oder einem auf einem Festkörperelektrolyt basierenden Material als Elektrolyt besteht.



DE 43 29 323 C 2

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Stromerzeugungssystem unter Verwendung einer Brennstoffzelle. Genauer bezieht sich die Erfindung auf ein Stromerzeugungssystem, das zur Verwendung als Strom- bzw. Energiequelle (Vortriebsenergiequelle) für eine Last, wie ein Elektrofahrzeug oder ähnliches, geeignet ist.

In den letzten Jahren wird Jahr für Jahr erwartet, daß konventionelle Fahrzeuge mit einem Verbrennungsmotor, der Benzin als Brennstoff erfordert, zunehmend durch Elektrofahrzeuge ersetzt werden, die kein Abgas und fast kein Geräusch erzeugen. Da jedes Elektrofahrzeug durch Drehen eines Elektromotors mit Hilfe einer als Energie- bzw. Stromquelle zur Drehung der Räder dienenden Batterie angetrieben wird, liegt im Gegensatz zum mit einem Verbrennungsmotor ausgerüsteten konventionellen Automobil ein sehr wichtiges, für den praktischen Einsatz auf kommerzieller Basis von Elektrofahrzeugen zu lösendes Problem in der wesentlichen Verbesserung von Eigenschaften jeder Batterie, die als Energiequelle eines Elektrofahrzeugs dient. In der Praxis wurde von Nutzern vielfach gefordert, für ein Elektrofahrzeug eine leichte Batterie verfügbar zu machen, die sicherstellt, daß in der Batterie eine große Menge elektrischer Energie speicherbar ist, damit das Elektrofahrzeug eine ausreichend lange Strecke zurücklegen kann. Bei den bisher im Handel erhältlichen Batterien, beispielsweise einer Sekundärbatterie, wie einer Bleibatterie oder ähnliches, haben sich als Probleme herausgestellt, daß das Elektrofahrzeug bezogen auf das Gewicht der Batterie je Ladung nur eine kurze Strecke fahren kann, und zusätzlich, daß bis zur Beendigung jedes Ladevorgangs eine lange Zeitdauer benötigt wird.

Unter diesen Umständen hat man in jüngerer Zeit einer Brennstoffzelle der Art viel Aufmerksamkeit gewidmet, die an Stelle einer konventionellen Bleibatterie als Stromquelle für ein Elektrofahrzeug verwendbar ist, damit es über eine lange Strecke fahren kann, während Elektrizität erzeugt wird, indem ein fluider Brennstoff zerlegt wird, beispielsweise Methanol in einer Reformereinheit in Wasserstoffgas, das so erzeugte Wasserstoffgas in der Reformereinheit reformiert wird und dann das Wasserstoffgas in der Brennstoffzelle mit Sauerstoff reagieren kann. Mit anderen Worten, da im Falle des geschilderten Typs von Brennstoffzelle ein als Brennstoff dienendes Rohmaterial im Fahrzeug in flüssiger Form mit einem Volumen gespeichert werden kann und desweiteren diese Flüssigkeit dem Fahrzeug in Form einer großen Menge Brennstoffgases zugeführt werden kann, kann eine genügend große Energiemenge gespeichert und in der Brennstoffzelle in Vorrat gehalten werden, damit das Elektrofahrzeug eine ausreichend lange Strecke zurücklegen kann.

Um das Verständnis der vorliegenden Erfindung zu erleichtern, wird im folgenden anhand der Fig. 1 ein typisches konventionelles Stromerzeugungssystem unter Verwendung einer Brennstoffzelle des geschilderten Typs erläutert.

Fig. 1 ist ein Systemdiagramm, das schematisch die wichtigen Komponenten einer Brennstoffzelle und einer Sekundärbatterie zeigt, die das Stromerzeugungssystem für ein Elektrofahrzeug bilden. In der Zeichnung bezeichnet Bezugszeichen 1 einen Brennstoffzellenhauptkörper, Bezugszeichen 2 eine Reformereinheit. Der Brennstoffzellenhauptkörper ist derart aufgebaut, daß eine Einheitszelle aus einer Elektrolytplatte 1a, ei-

ner längs einer Oberfläche der Elektrolytplatte 1a angeordneten Brennstoffelektrode 1b und einer längs der anderen Oberfläche der Elektrolytplatte 1a angeordneten Sauerstoffelektrode 1c zusammengesetzt ist und daß eine Mehrzahl von derart zusammengesetzten Einheitszellen eine über die andere geschichtet sind, so daß eine geschichtete Struktur gebildet ist. Der Brennstoffzellenhauptkörper 1 enthält ein Kühlteil 1d und bei Beginn der Erzeugung elektrischen Stroms mit dem Stromerzeugungssystem wird ein Kühlmittel (Luft) von einer Kühlmittelleinlaßöffnung 4 aus dem Kühlteil 1d über einen Kühlmittelvorwärmer 5 zugeführt, um den Brennstoffzellenhauptkörper 1 zu kühlen.

Andererseits wird einem Verdampfer 6 aus einem Brennstofftank (z. B. Methanoltank) 3a ein flüssiger Brennstoff (Methanol) und aus einem Wassertank 3b Wasser zugeführt. Der flüssige Brennstoff und das Wasser werden im Verdampfer 6 verdampft. Anschließend wird der Dampf durch Betreiben eines Brenners 2a in der Reformereinheit 2 erhitzt und zerlegt, wodurch als Brennstoffgas geeignetes Wasserstoffgas erzeugt wird. Anschließend wird das in der Reformereinheit 2 produzierte Wasserstoffgas der Brennstoffelektrode 1b im Brennstoffzellenhauptkörper 1 zugeführt und reagiert mit Luft (Sauerstoff) an der Sauerstoffelektrode 1c, die dorthin über einen Lufteinlaß 7 gelangt; dadurch geschieht im Brennstoffzellenhauptkörper 1 die erwünschte Stromerzeugung. Da die Luft nach ihrem Beitrag zur Stromerzeugung viel Wasserdampf enthält, wird das Wasser in einer Wasserrückgewinnungseinheit 8 rückgewonnen und das rückgewonnene Wasser in den Wassertank 3b rückgeführt; die Luft wird nach außen über einen Abluftauslaß 9 abgeführt. Da die Stromerzeugung im Brennstoffzellenhauptkörper 1 eine exotherme Reaktion ist, ist es notwendig, ein Kühlmittel (Luft) über die Kühlmittelleinlaßöffnung 4 in dem Stromerzeugungssystem zu verwenden und dem Kühlteil 1d über den Kühlmittelvorwärmer 5 zuzuführen, um den Brennstoffzellenhauptkörper 1 mit dem Kühlmittel zu kühlen. Nach dem Kühlen des Kühlteils 1d wird das Kühlmittel über einen Kühlmittelauslaß 10 nach außen abgeben.

Auf diese Weise wird die Stromerzeugung durchgeführt.

Die Brennstoffzelle für das herkömmliche Stromerzeugungssystem hat jedoch Probleme, wie im folgenden aufgeführt:

Eines besteht darin, daß es, weil die Betriebstemperatur zum Ingangsetzen der Stromerzeugung in einem hohen Bereich zwischen 200 bis 650°C je nach Art des Elektrolyten im Brennstoffzellenhauptkörper 1 liegt, notwendig ist, den Brennstoffzellenhauptkörper 1 zu seiner Aktivierung aufzuheizen, was zu einer langen Zeitdauer führt, bis die Erzeugung elektrischer Energie im Brennstoffzellenhauptkörper 1 beginnt. Das andere Problem liegt darin, daß das Stromerzeugungssystem ein schlechtes Ansprechverhalten zeigt, wenn sich eine Lastgröße während des normalen Betriebs des Stromerzeugungssystems ändert, was bei einem beschleunigenden oder bremsenden Automobil häufig der Fall ist.

Zur Lösung der genannten Probleme wurde ein Stromerzeugungssystem vom Hybrid Typ vorgeschlagen, bei welchem eine Brennstoffzelle die Aufgabe hat, einem Elektrofahrzeug eine ausreichend lange Fahrstrecke zu ermöglichen, und eine Sekundärbatterie die Aufgabe hat, elektrische Energie zur Startzeit bereitzuhalten oder zu der Zeit, zu der eine Lastgröße variiert (Japanische Patent Veröffentlichung No.

SH051-24768 (1976).

Desweiteren wird beschrieben, einen Brennstoffzellenhauptkörper mittels von einer Sekundärzelle erzeugter Energie auf eine erhöhte Temperatur aufzuheizen bis eine vorbestimmte Temperatur erreicht ist, die die Erzeugung elektrischer Energie mit dem Brennstoffzellenhauptkörper 1 ermöglicht. Genauer dient die Sekundärzelle zum Startzeitpunkt als Stromquelle für eine Vorheizeinrichtung für das Kühlmittel, das Kühlmittel dient als Heizmedium zum Aufheizen des Brennstoffzellenhauptkörpers 1. Nebenbei kann mit dem Stromerzeugungssystem vom Hybrid Typ mit einer Kombination von Brennstoffzellenhauptkörper 1 und Sekundärzelle beim Laden der Sekundärzelle mit dem Brennstoffzellenhauptkörper 1 eine deutliche Verkürzung der Ladezeit erreicht werden.

Die DE 40 01 684 A1 beschreibt ein Stromerzeugungssystem vom Hybrid Typ mit einem Elektromotor, einer Sekundärbatterie (beispielsweise einer Na-S-Batterie), und einer Hochtemperaturbrennstoffzelle, für die Betriebstemperaturen um 1000° C erforderlich sind.

Die DE 35 28 673 C2 beschreibt ein Stromerzeugungssystem vom Hybrid Typ mit einer Sekundärbatterie und einer Brennstoffzelle, wobei die Sekundärbatterie Elektroden, einen wäßrigen Elektrolyt und eine Einrichtung zum Aufheizen des Elektrolyts aufweist, die in der Sekundärbatterie vorgesehen ist. Als Sekundärbatterie dient eine Bleibatterie.

Die DE 33 45 958 A1 beschreibt ein rasch startendes Methanolreaktorsystem mit einem katalytischen Reaktor zum Cracken reformierbarer Kohlenwasserstoffe, einer Einrichtung zum Heizen des katalytischen Reaktors auf die Cracktemperatur und einer Einrichtung zur Veränderung der Zufuhr von Verbrennungsgas. Die Heizeinrichtung enthält eine Einrichtung zum Verbrennen der Mischung der Kohlenwasserstoffe und Luft und eine Einrichtung zum direkten und indirekten Heizen des Katalysators im Reaktor.

Die DE 22 45 956 A1 beschreibt ein Brennstoffzellenstromerzeugungssystem mit einer Brennstoffzellenbaugruppe, einer Einrichtung zur Beschickung der Baugruppe mit Brennstoffgas, welche eine Einrichtung zum Erzeugen von Wasserstoffbrennstoff durch Konversion aus Kohlenwasserstoff enthält, einer Einrichtung zum Zuführen von Luft als Oxidationsgas und einer Einrichtung zum Zuführen von reinem Sauerstoff und Wasserstoff als Brennstoff zur Baugruppe, wenn die Leistungsanforderung an die Brennstoffzelle eine vorbestimmte Last übersteigt, wobei die Einrichtung zum Zuführen von reinem Sauerstoff und Wasserstoff ein Elektrolysegefäß zum Erzeugen von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser mittels Elektrolyse, eine Einrichtung zum Zuführen von elektrischem Strom zum Elektrolysebad aus einem Teil der Brennstoffzelle, wenn die Leistungsanforderung an die Brennstoffzelle kleiner als der vorbestimmte Wert ist, eine Einrichtung zum Speichern von Wasserstoff und Sauerstoff und eine Einrichtung zum Verändern der Zufuhr von Wasserstoff und Sauerstoff enthält.

Die DE 29 49 011 C2 beschreibt eine Kombination einer Lithiumhochennergiezelle des Typs Li/H₂O oder Li/H₂O₂ und einer Brennstoffzelle, wobei die Lithiumzelle eine Primärzelle ist und aus der Lithiumzelle erzeugt H₂ und aus H₂O₂ erzeugtes O₂ als Materialien der Brennstoffzelle verwendet werden.

Die Druckschrift WO 93/0952 beschreibt ein Stromerzeugungssystem mit einer wiederaufladbaren Batterie, die mit einem Elektromotor verbunden ist, einem an

die Batterie angeschlossenen Brennstoffzellensystem und einer Einrichtung zum Beschicken der Brennstoffzelle mit Brennstoff und einem Oxidationsmittel. Die Brennstoffzelle wird zum Aufladen der wiederaufladbaren Batterie verwendet.

Bei bekannten Stromerzeugungssystemen vom Hybrid Typ treten im praktischen Gebrauch folgende Probleme auf. Wenn Phosphorsäure als Elektrolyt verwendet wird, arbeitet das Stromerzeugungssystem bei einer Temperatur von etwa 200° C und bei Verwendung eines geschmolzenen Salzes als Elektrolyt arbeitet das Stromerzeugungssystem bei einer Temperatur von etwa 650° C. Mit anderen Worten, um sicherzustellen, daß das Stromerzeugungssystem die Erzeugung elektrischer Energie ermöglicht, ist es erforderlich, den Brennstoffzellenhauptkörper auf eine merklich hohe Temperatur aufzuheizen. Aus diesem Grunde wird, selbst wenn beispielsweise eine zusätzlich im Stromerzeugungssystem angeordnete Sekundärzelle als Wärmequelle verwendet wird, eine vergleichsweise lange Zeit (z. B. eine Stunde) zum Aufheizen des Brennstoffzellenhauptkörpers auf eine erhöhte Temperatur benötigt. Daher liegt eines der Probleme darin, daß die Sekundärzelle erheblich verbraucht wird, und das andere darin, daß Hitze hoher Temperatur auf den Brennstoffzellenhauptkörper und zugehörige Komponenten gestrahlt wird.

Desweiteren ist es bei Verwendung des geschilderten Typs von Stromerzeugungssystem für ein Elektrofahrzeug unvermeidbar, daß der Brennstoffzellenhauptkörper und die Sekundärzelle, beispielsweise eine Bleibatterie oder ähnliches, die jeweils elektrische Energie bis zu einer vorbestimmten Last (z. B. Fahrmotor, Klimaanlage, Beleuchtung oder ähnliches) zur Verfügung stellen, aufgrund von in dem Elektrofahrzeug begrenzten Raum für Unterbringung oder Montage nahe benachbart angeordnet sind. Wenn Hitze vom Brennstoffzellenhauptkörper abstrahlt, treten in der Sekundärzelle, beispielsweise einer Bleibatterie, einer Nickel-Zink-Batterie, einer Nickel-Cadmium-Batterie oder ähnlichem, die innerhalb der Hitzestrahlungszone angeordnet ist, Fehlfunktionen der Art auf, daß Materialien, die die Sekundärzelle bilden, aufgrund der durch die Hitzestrahlung induzierten Hitze thermisch geschädigt werden, wodurch die Anzahl der Lade-/Entladezyklen abnimmt bzw. die Lebensdauer der Sekundärzelle verkürzt wird oder Flüssigkeitsundichtigkeit auftritt, was zu einer deutlichen Verschlechterung der Eigenschaften der Sekundärzelle führt.

Die vorliegende Erfindung wurde im Hinblick auf den geschilderten Hintergrund gemacht.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Stromerzeugungssystem mit Verwendung einer Brennstoffzelle zu schaffen, bei dem die anfängliche Zeitdauer bis zum Beginn der Stromerzeugung mittels der Brennstoffzelle erheblich verkürzt werden kann und eine hohe Zuverlässigkeit des Stromerzeugungssystems aufrechterhalten wird.

Der Patentanspruch 1 kennzeichnet eine erste Lösung der der Erfindung zugrunde liegenden Aufgabe.

Der Patentanspruch 2 ist auf eine zweite Lösung der Erfindungsaufgabe gerichtet.

Die Unteransprüche kennzeichnen vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung.

In dem entsprechend der ersten Lösung der Erfindungsaufgabe aufgebauten Stromerzeugungssystem können ein Perfluorocarbon-Sulfonsäurepolymer und ein auf Polystyrol basierender Kationenaustauscherfilm mit einer Sulfonsäuregruppe als Materialien für einen Film

hochmolekularen Materials mit ionischer Leitfähigkeit zur Bildung der elektrolytischen Schicht der Brennstoffzelle genannt werden.

Als Materialien für die Anode der sekundären Lithiumzelle können genannt werden metallisches Lithium, eine Lithium Legierung (LiAl, LiPb, LiSn, LiBi oder ähnliches), ein hochmolekulares Material mit elektrischer Leitfähigkeit wie Polyazetal, Polyazetylen, Polypyrrol oder ähnliches, jedes Material mit darin absorbierten Lithium-Ionen, und ein pyrolysiertes organisches Material (Kohlenstoff-basierendes Material). Unter den aufgeführten Materialien ist es unter Sicherheitsgesichtspunkten vorteilhaft, zur Bildung der Anode der sekundären Lithium-Zelle eine aus Kohlenstoffmaterial aufgebaute Anode zu verwenden. Als für Kohlenstoffmaterialien verwendbare Materialien seien genannt Koks, Kohlenstoff-Fasern, sphärischer Kohlenstoff, pyrolysiertes Harzmaterial, Graphit, ein in der Dampfphase pyrolysiertes Kohlenstoff oder ähnliches, jedes erhältlich durch Pyrolysieren eines Materials, gewählt aus einer Gruppe aus einem Petrolpech, einem Steinkohlenteer, einem Schweröl, einem synthetischen Pech, einem hochmolekularen synthetischen Material, einem organischen Harz oder ähnlichem als Rohmaterial.

Erfindungsgemäß ist es vorteilhaft, daß das als Material für die Anode der sekundären Lithiumzelle verwendete Kohlenstoffmaterial eine Struktur aufweist, die ein vergleichsweise hochgradig gewachsener Graphit ist. Wenn als Material für die Anode der sekundären Lithiumzelle ein Kohlenstoffmaterial mit gut gewachsener Graphitstruktur verwendet wird, kann die sekundäre Lithiumzelle eine hohe Kapazität aufrechterhalten, ohne sich innerhalb des Arbeitstemperaturbereiches von 40 bis 100°C des erfindungsgemäßen Stromerzeugungssystems selbst zu entladen.

Kohlenstoffmaterialien mit gut gewachsener Graphitstruktur haben folgende physikalische Eigenschaften:

- (1) Der mittlere Abstand $d_{(002)}$ zwischen benachbarten (002) Ebenen des Kristalliten des Kohlenstoffmaterials ist 0,37 nm oder weniger, vorzugsweise 0,33 nm oder mehr bis 0,34 nm oder weniger, gemessen mit einem Röntgendiffraktionsanalyseverfahren. Wenn das Kohlenstoffmaterial mit einem innerhalb des genannten Bereiches liegenden mittleren Abstand $d_{(002)}$ für die Anode der sekundären Lithiumzelle verwendet wird, kann die Kapazität der sekundären Lithiumzelle vergrößert werden. Zusätzlich kann die Lebensdauer der sekundären Lithiumzelle verlängert werden. Dies kann der Tatsache zugeschrieben werden, daß, wenn der mittlere Abstand $d_{(002)}$ innerhalb des genannten Bereiches liegt, viele Lithium-Ionen einfach zwischen benachbarten, hexagonal netzgeformten Ebenen des Kohlenstoffmaterials eingeschlossen werden können, so daß die Ionen leicht absorbiert und entladen werden.
- (2) Kohlenstoffmaterial mit einer Graphitstruktur, dessen Kristallit eine mittlere Länge L_a in Richtung der a-Achse von 10 nm oder mehr hat, gemessen aus der Diffraktionsspitze der (100) Ebene oder (10) Ebene mittels Röntgendiffraktionsanalyse.
- (3) Kohlenstoffmaterial mit einer Graphitstruktur, dessen Kristallit eine mittlere Länge L_c in Richtung der c-Achse von 15 nm oder mehr hat, gemessen aus der Diffraktionsspitze der (002) Ebene oder (004) Ebene mittels Röntgendiffraktionsanalyse.

Wenn für jede sekundäre Lithiumzelle Kohlenstoffmaterial mit innerhalb der genannten Bereiche liegenden mittleren Längen L_a und L_c verwendet wird, kann die Kapazität der sekundären Lithiumzelle vergrößert werden. Dies kann der Tatsache zugeschrieben werden, daß das Kohlenstoffmaterial mit innerhalb der genannten Bereiche liegenden mittleren Längen L_a und L_b eine gut gewachsene Graphitstruktur aufweist, wodurch die Menge eingeschlossener Lithiumionen vergrößert ist.

In der vorliegenden Erfindung wurden aus der Röntgendiffraktionsanalyse hergeleitete Meßdaten unter Bedingungen erhalten, daß als Röntgenquelle CuK α verwendet wurde, ein Silizium hoher Reinheit als Referenzmaterial verwendet wurde, und L_a , $d_{(002)}$ und L_c basierend auf der Lage der Spitze jeder Röntgendiffraktion und der zugehörigen Halbwertsbreite bestimmt wurden. Um die Meßdaten zu berechnen, wurde die Scherrer Formel [$L = (kl/b \cos \theta)$] verwendet, um L_a und L_c zu bestimmen mittels eines Verfahrens, das einen aufgrund der Halbwertsbreite ermittelten Mittelpunkt verwendet. L bedeutet die Größe jedes Kristalliten entsprechend einem Diffraktionswinkel θ , λ bedeutet die Wellenlänge der Röntgenstrahlen und β bedeutet den Intensitätskorrekturfaktor. L_a und L_c stellen Werte dar, die mit k , dem Formfaktor in Scherrer's Formel, von 0,89 erhalten wurden.

- (4) Kohlenstoffmaterial, dessen Verhältnis R_1/R_2 einer Spitzenintensität (R_1) bei 1360 cm^{-1} eines Raman Spektrums, gemessen mit dem Kohlenstoffmaterial unter Verwendung eines Argonlaser Lichtstrahls (mit einer Wellenlänge von 514,5 nm) als Lichtquelle, zu einer Spitzenintensität (R_2) bei 1580 cm^{-1} , ebenso gemessen, einen Wert von 1 oder weniger hat.

Das Kohlenstoffmaterial zeigt eine Struktur, bei der kristalline Bereiche, jeweils mit einer Graphitstruktur, und amorphe Bereiche, jeweils mit einer regellosen Schichtstruktur, in der Struktur durchmischt sind. Um das Verhältnis der Graphitstruktur zur regellosen Schichtstruktur zu bestimmen, wurde mit dem Kohlenstoffmaterial unter Verwendung eines Argonlaser Lichtstrahls (mit einer Wellenlänge von 514,5 nm) ein Ramanspektrum gemessen. Die aus den Messungen des Ramanspektrums hergeleiteten Ergebnisse zeigen, daß eine dem Vorhandensein der regellosen Schichtstruktur zuschreibbare Spitze in der Gegend von 1360 cm^{-1} auftrat und desweiteren eine weitere, dem Vorhandensein der Graphitstruktur zuschreibbare Spitze in der Gegend von 1580 cm^{-1} auftrat. Erfindungsgemäß wird vorzugsweise als Material für die Anode der sekundären Lithiumzelle ein Kohlenstoffmaterial verwendet, dessen Verhältnis R_1/R_2 der Spitzenintensität (R_1) bei 1360 cm^{-1} zur Spitzenintensität (R_2) bei 1580 cm^{-1} des Ramanspektrums, gemessen mit dem Kohlenstoffmaterial unter Verwendung eines Argonlaser Lichtstrahls (mit einer Wellenlänge von 514,5 nm) als Lichtquelle in der oben geschilderten Weise, einen Wert von 1 oder weniger hat.

Als für die Kathode der sekundären Lithiumzelle geeignete Materialien seien genannt Mangandioxid, auf Lithium basierendes Kompositmetalloxid, wie Lithium-Mangan-Kompositoxid, Lithium-Nickel-Kompositoxid, Lithium-Kobalt-Kompositoxid, Lithium-Vanadium-Kompositoxid oder ähnliches und eine Chalkogen Verbindung, wie Titandioxid, Molybdändisulfid oder ähnliches, wobei auf Lithium basierendes Kompositmetall-

oxid das am bevorzugtesten für die Kathode der sekundären Lithiumzelle verwendete Material ist, weil damit eine hohe Spannung erreicht werden kann.

Als Elektrolytlösung für die sekundäre Lithiumzelle wird normalerweise ein auf nichtwäßriger Lösung basierender Elektrolyt derart verwendet, daß ein Elektrolyt, beispielsweise Lithiumperchlorat, Lithiumhexafluorphosphat, Lithiumborfluorat, Lithiumhexafluorarsenat, Lithiumtrifluormetasulfonat, Lithiumbistrifluormethylsulfonil-imid oder ähnliches in einem Lösungsmittel, z. B. Propylenkarbonat, Ethylenkarbonat, Dimethylkarbonat, Diethylkarbonat, Tetrahydrofuran, 2-Methyl-tetrahydrofuran, γ -Butyl-lacton, 1,2-Dimethoxyethan, Diethoxyethan, 1,3-Dioxolan, 1,3-Dimethoxypropan oder ähnliches gelöst wird. Da eine Zusammensetzung, die bei Verwendung von Lithium Bistrifluormethyl-sulfonil-imid als Lithiumsalz erhalten wird, innerhalb eines Temperaturbereiches von 40 bis 100°C stabil ist, wird diese Zusammensetzung bevorzugt für das erfindungsgemäße Stromerzeugungssystem verwendet. Die resultierende elektrolytische Lösung kann derart verwendet werden, daß sie in einem Separator imprägniert wird, der aus einem Polyolefin Film gemacht ist, welcher eine große Anzahl kleiner Löcher hat mit einem Durchmesser in submikronischer Größenordnung, so daß Lithiumionen hindurchtreten können.

Als Festkörperelektrolyt für die sekundäre Lithiumzelle seien genannt ein auf Polypropylen-oxid basierender Festkörperelektrolyt mit Polyethylen-oxid Einheiten im Molekül, ein auf Polypropiol-azetat basierender Festkörperelektrolyt, ein auf Polymethacrylsäureester basierender Festkörperelektrolyt mit Ethylenoxid in einer Seitenkette, eine Zusammensetzung aus einem Derivat der genannten Materialien und einem Lithiumsalz.

Bei dem entsprechend der ersten Lösung der Erfindungsaufgabe aufgebauten Stromerzeugungssystem ist die elektrolytische Schicht der Brennstoffzelle aus einem hochmolekularen Film mit ionischer Leitfähigkeit zusammengesetzt, so daß ein Betrieb bei niedriger Temperatur (z. B. 40 bis 100°C) erreicht wird, und als Sekundärzelle wird eine sekundäre Lithiumzelle mit einer nichtwäßrigen elektrolytischen Lösung oder einem Festkörperelektrolyten verwendet, wodurch die sekundäre Lithiumzelle ausgezeichnete Lade-/Entladeeigenschaften innerhalb des Arbeitsbereiches des Brennstoffzellenhauptkörpers beibehalten kann. Mit anderen Worten erzeugt bei einem derart aufgebauten Stromerzeugungssystem die Brennstoffzelle, die zur kontinuierlichen Stromerzeugung beiträgt, die erforderliche elektrische Energie bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur, die beispielsweise von 40 bis 100°C reicht. Desweiteren hat die zur hilfsweisen Stromversorgung beitragende sekundäre Lithiumzelle, da der Brennstoffzellenhauptkörper die elektrische Energie bei vergleichsweise niedriger Temperatur erzeugt, kaum eine Möglichkeit, daß ihre Temperatur ansteigt, so daß sie innerhalb des Arbeitstemperaturbereiches des Brennstoffzellenhauptkörpers ausgezeichnete Lade-/Entladeeigenschaften zeigt. Auf diese Weise übernimmt der Brennstoffzellenhauptkörper eine Aufgabe, wie sie für die Funktion als Stromquelle in einem Elektrofahrzeug erforderlich ist, nämlich dem Elektrofahrzeug eine genügend lange Reichweite zu verleihen, während die Sekundärzelle die Aufgabe übernimmt, elektrische Energie während der Anfangsphase, bis die Erzeugung elektrischer Energie in dem Brennstoffzellenhauptkörper beginnt, der zu der Zeit, zu der sich die Größe der Last ändert, aufrechtzuerhalten.

Bei einem entsprechend der zweiten Lösung der Erfindungsaufgabe aufgebauten Stromerzeugungssystem wird das in der Reformereinheit bei hoher Temperatur erzeugte Verbrennungsgas dazu veranlaßt, zur Brennstoffzellenhauptkörperseite zu strömen, so daß der Brennstoffzellenhauptkörper mit dem Verbrennungsgas aufgeheizt wird, wodurch die Anfangszeitdauer, bis die Stromerzeugung im Brennstoffzellenhauptkörper einsetzt, in einfacher und verlässlicher Weise abgekürzt wird.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Zeichnungen beispielsweise und mit weiteren Einzelheiten erläutert. Es stellen dar:

Fig. 1 ein Systemdiagramm, das schematisch den Aufbau eines herkömmlichen Stromerzeugungssystems für ein Elektrofahrzeug unter Verwendung einer Brennstoffzelle zeigt (bereits erläutert),

Fig. 2 eine perspektivische Ansicht, welche beispielsweise eine in dem herkömmlichen Stromerzeugungssystem einsetzbare Bus-Schiene zeigt,

Fig. 3 ein Systemdiagramm, welches schematisch den Aufbau eines Stromerzeugungssystems mit Verwendung einer Brennstoffzelle entsprechend einer ersten Ausführungsform der Erfindung zeigt,

Fig. 4 ein charakteristisches Diagramm, welches die Beziehung zwischen der relativen Entladungskapazität einer sekundären Lithiumbatterie und der Anzahl ihrer Aufladungen zeigt, in dem Stromerzeugungssystem entsprechend der ersten Ausführungsform der Erfindung,

Fig. 5 ein charakteristisches Diagramm, welches die Beziehung zwischen der relativen Lebensdauer der sekundären Zelle und ihrer Arbeitstemperatur zeigt, in dem Stromerzeugungssystem entsprechend der ersten Ausführungsform der Erfindung,

Fig. 6 ein Systemdiagramm, welches schematisch den Aufbau eines Stromerzeugungssystems mit Verwendung einer Brennstoffzelle entsprechend einer zweiten Ausführungsform der Erfindung zeigt,

Fig. 7 ein Systemdiagramm, welches schematisch den Aufbau eines Stromerzeugungssystems mit Verwendung einer Brennstoffzelle entsprechend einer dritten Ausführungsform der Erfindung zeigt,

Fig. 8 ein Systemdiagramm, welches schematisch den Aufbau eines Stromerzeugungssystems mit Verwendung einer Brennstoffzelle entsprechend einer vierten Ausführungsform der Erfindung zeigt,

Fig. 9 ein teilweises Systemdiagramm, welches schematisch den Aufbau eines Stromerzeugungssystems mit Verwendung einer Brennstoffzelle entsprechend einer fünften Ausführungsform der Erfindung zeigt, mit besonderer Darstellung wesentlicher, das Stromerzeugungssystem bildender Komponenten,

Fig. 10 ein teilweises Systemdiagramm, welches schematisch den Aufbau eines Stromerzeugungssystems mit Verwendung einer Brennstoffzelle entsprechend einer sechsten Ausführungsform der Erfindung zeigt, mit besonderer Darstellung wesentlicher, das Stromerzeugungssystem bildender Komponenten.

Ausführungsform 1

Fig. 3 ist ein Systemdiagramm, welches die Struktur eines Brennstoffzellenstromerzeugungssystems für ein Elektrofahrzeug entsprechend einer ersten Ausführungsform der Erfindung zeigt.

Gemäß Fig. 3 enthält das Stromerzeugungssystem einen Brennstoffzellenhauptkörper 12 zum Erzeugen elektrischer Energie durch Aufnahme von Wasserstoff

und Sauerstoff, eine Reformereinheit 13, in der in Gegenwart eines Katalysators in einer Atmosphäre mit hoher Temperatur Wasserstoffgas erzeugt und dann dem Brennstoffzellenhauptkörper 12 zugeführt wird, und sekundäre Lithiumzellen 45a und 45b. Der Brennstoffzellenhauptkörper 12 umfaßt eine Brennstoffelektrode 12b, eine Elektrolytplatte 12a und eine Sauerstoffelektrode 12c; ein Elektrolyt in der Elektrolytplatte 12a ist aus einem Film hochmolekularen Materials (z. B. einem Film aus Perfluorcarbonsulfonsäure) zusammengesetzt, welches bei einer Temperatur zwischen 60 und 100°C eine Funktion von Ionenleitfähigkeit aufweist. Wasserstoffgas wird hergestellt, indem in der Reformereinheit 13 flüssiger Brennstoff (Methanol), welcher von einem Brennstofftank 16a zugeführt wird, und Wasser, welches von einem Wassertank (nicht dargestellt) zugeführt wird, aufgenommen und erhitzt werden. Das so erzeugte Wasserstoffgas wird anschließend der Brennstoffelektrode 12b zugeführt. Desweiteren wird der Sauerstoffelektrode 12c im Brennstoffzellenhauptkörper 12 Luft (Sauerstoff) zugeführt, welche(r) mittels eines Kompressors 46 verdichtet ist.

Die sekundären Lithiumzellen 45a und 45b sind nahe neben den gegenüberliegenden Seiten eines Kältemittelanks 47 angeordnet, in welchem sich zur Kühlung des Brennstoffzellenhauptkörpers 12 ein Kältemittel befindet. Eine nichtwäßrige Elektrolytlösung, welche LiPF_6 enthält, in einem Lösungsmittelgemisch, das aus Ethylenkarbonat und Propylenkarbonat besteht, wird als Elektrolyt in jeder der sekundären Lithiumzellen 45a und 45b verwendet. Das Ethylenkarbonat und das Propylenkarbonat sind nichtwäßrige Lösungsmittel mit einer Siedetemperatur von 100°C oder mehr. Ein Kohlenstoffmaterial mit der Funktion Lithiumionen einzuschließen und zu entladen wird als Anodenmaterial für jede der sekundären Lithiumzellen 45a und 45b verwendet; als Kathodenmaterial wird LiCoO_2 verwendet. In der Praxis wurde, um eine mesophasische, auf Pech basierende Faser als für das geschilderte Kohlenstoffmaterial geeignetes Rohmaterial zu verwenden, das Kohlenstoffmaterial hergestellt, mittels der Schritte Spinnen mesophasischen Pechs, das mit Petrolpech als Rohmaterial erhalten wird, zu Fasern und dann Pyrolysieren der Fasern bei einer sehr hohen Temperatur von 3000°C. Die aus einer Röntgenstrahldiffraktion der das Kohlenstoffmaterial bildenden Kristalliten hergeleiteten Ergebnisse waren so, daß die mittlere Entfernung $d_{(002)}$ zwischen benachbarten (002) Ebenen 0,3375 nm betrug, die mittlere Länge L_c der Kristallite, gemessen in Richtung der c-Achse auf Basis einer an der (002) Ebene erscheinenden Diffraktionsspitze, 21 nm betrug, und die mittlere Länge L_a der Kristallite, gemessen in Richtung der a-Achse auf Basis einer an der (110) Ebene erscheinenden Diffraktionsspitze, 40 nm betrug. Zusätzlich ergaben die aus einem Raman Spektrum (gemessen mit dem Kohlenstoffmaterial unter Verwendung eines Argon Lasers mit einer Wellenlänge von 514,5 nm) hergeleiteten Ergebnisse, daß das Verhältnis der Spitzenintensität (R_1) von 1360 cm^{-1} zur Spitzenintensität (R_2) von 1580 cm^{-1} , d. h. $R_1/R_2 = 0,1$ betrug.

In der Praxis werden die sekundären Lithiumzellen 45a und 45b derart verwendet, daß mehrere sekundäre Lithiumzellen zueinander in Reihe geschaltet werden, so daß eine Ausgangsleistung von beispielsweise 20 KW bei Raumtemperatur zur Verfügung steht. Zusätzlich sind für den Brennstoffzellenhauptkörper 12 und die sekundären Lithiumzellen 45a und 45b ein Leistungsquellenverstellungsschalter 48a und ein Lastverstellungsschalter

48b vorgesehen und ist eine Last 33, wie ein Antriebsmotor oder ähnliches, elektrisch mit dem Brennstoffzellenhauptkörper 12 über den Lastverstellungsschalter 48b verbunden. Die Last 33 wird von der elektrischen Energie angetrieben, welche vom Brennstoffzellenhauptkörper 12 und/oder den sekundären Lithiumzellen 45a und 45b her zugeführt wird.

Als nächstes wird eine Betriebsart des entsprechend der ersten Ausführungsform der Erfindung aufgebauten Stromerzeugungssystems für ein Elektrofahrzeug im folgenden beschrieben.

In der Reformereinheit 13 erzeugter Wasserstoff wird der Brennstoffelektrode 13 zugeführt; zur gleichen Zeit wird vom Kompressor 46 verdichtete Luft (Sauerstoff) der Sauerstoffelektrode 12c zugeführt. Der Last 33 wird während der Anfangszeitdauer, bis die Erzeugung elektrischer Energie in dem Brennstoffzellenhauptkörper 12 beginnt, elektrischer Strom aus den sekundären Lithiumzellen 45a und 45b über den Leistungsquellenverstellungsschalter 48a zugeführt. Wenn die Temperatur im Brennstoffzellenhauptkörper 12 auf einen vorbestimmten Wert erhöht ist, so daß der Brennstoffzellenhauptkörper 12 bereit zum Beginn der Erzeugung elektrischer Energie ist, werden die Verstellungsschalter 48a und 48b von der Seite der sekundären Lithiumzellen 45a und 45b auf die Seite des Brennstoffzellenhauptkörpers 12 gelegt, wodurch der im Brennstoffzellenhauptkörper 12 erzeugte Strom der Last 33 zugeführt wird.

Während der Brennstoffzellenhauptkörper 12 elektrischen Strom erzeugt, wird er durch vom Kältemittelank 47 zugeführtes Kältemittel ständig gekühlt. Da ein aus einem Film von hochmolekularem Material (z. B. ein Film aus Perfluorcarbon Sulfonsäure) mit bei vergleichsweise niedriger Temperatur zwischen 60 und 100°C vorhandener Ionenleitfähigkeit zusammengesetzter Elektrolyt als Material für die Elektrolytplatte 12a verwendet ist, wird von dem Brennstoffzellenhauptkörper 12 Wärme bei einer Temperatur zwischen 60 und 100°C abgestrahlt. Da ein nichtwäßriges Lösungsmittel (z. B. ein Lösungsmittelgemisch aus Ethylenkarbonat und Propylenkarbonat) mit einer Siedetemperatur von 100°C oder mehr für die sekundären Lithiumzellen 45a und 45b verwendet ist, können bei dieser Ausführungsform Lade-/Entladeeigenschaften des Brennstoffzellenhauptkörpers 12 auf einem besseren Wert gehalten werden als bei Raumtemperatur erreichbar. Beispielsweise, wenn das im Kältemittelank 47 aufbewahrte Kältemittel eine Temperatur von etwa 80°C hat, wird die Umgebungstemperatur unter dem Einfluß einer Kühlung, die von einem Wärmestrahlungsbereich (Kühlrippen oder ähnliches) des Kältemittelanks 47 bewirkt wird, auf etwa 60°C gehalten, wodurch die Temperatur jeder der sekundären Lithiumzellen 45a und 45b, die an den sich gegenüberliegenden Seiten des Kältemittelanks 47 angeordnet sind, durch die Umgebungswärme auf etwa 50°C gehalten wird. Wenn die Ausgangsleistung der sekundären Lithiumzellen gemessen wurde, so stellte sich heraus, daß sie unter den geschilderten Bedingungen 23 KW betrug und daß verglichen mit einer Ausgangsleistung von 20 KW bei Raumtemperatur ein Anstieg der Ausgangsleistung von etwa 15% erkennbar war.

Fig. 4 zeigt charakteristische Kurven der Ergebnisse, die von Prüfungen hergeleitet sind, welche im Hinblick auf die Beziehung zwischen der relativen Entladungskapazität der zum Versorgen der Last 33 mit elektrischer Energie angeordneten sekundären Lithiumzellen 45a und 45b und der Anzahl ihrer Aufladung n durchge-

führt wurden. Wenn ein Vergleich zwischen der charakteristischen Kurve A, die den Fall darstellt, daß die sekundären Lithiumbatterien 45a und 45b eine Temperatur von 60°C hatten, der charakteristischen Kurve B, die den Fall darstellt, daß die sekundären Lithiumbatterien 45a und 45b eine Temperatur von 40°C hatten, und der charakteristischen Kurve C, die den Fall darstellt, daß die sekundären Lithiumbatterien 45a und 45b eine Temperatur von 80°C hatten, gezogen wurde, stellt sich bei dieser Ausführungsform heraus, daß bei einer Temperatur von etwa 60°C die relative Entladekapazität unabhängig von der Zunahme der Ladezahl der sekundären Lithiumzelle leicht vermindert war und daß die sekundären Lithiumzellen 45a und 45b ausgezeichnete Lade-/Entladeeigenschaften zeigten. Wiederum Bezug nehmend auf Fig. 4 ist in der Zeichnung die relative Entladekapazität der sekundären Lithiumzellen 45a und 45b unter der Bedingung gezeigt, daß sie durch die Zahl 1 repräsentiert ist, wenn jede der sekundären Lithiumzellen 45a und 45b eine Temperatur von 60°C hat und noch keine Aufladung durchgeführt worden ist.

Wenn die sekundären Lithiumzellen 45a und 45b eine Temperatur über oder unter 60°C haben, können die Lade-/Entladeeigenschaften der sekundären Lithiumzelle verbessert werden, indem nicht nur die Entfernung zwischen den sekundären Lithiumzellen 45a und 45b und dem Kältemittelank 47 sondern auch die Entfernung zwischen den sekundären Lithiumzellen 45a und 45b und dem Brennstoffzellenhauptkörper 12 geeignet eingestellt wird, damit die sekundären Lithiumzellen 45a und 45b auf einer Temperatur von etwa 60°C gehalten werden.

Vergleichsbeispiel

Zum Zwecke des Vergleichs wurde die Beziehung zwischen der Arbeitstemperatur jeder sekundären Lithiumzelle und ihrer relativen Lebensdauer ermittelt, indem ein Stromerzeugungssystem mit dem Aufbau entsprechend der ersten Ausführungsform der Erfindung betrieben wurde mit der Ausnahme, daß die sekundären Lithiumzellen 45a und 45b durch eine Bleibatterie oder Nickel Cadmium Zellen ersetzt wurden. Die Ergebnisse dieser Ermittlung sind in Fig. 5 dargestellt. In dem Vergleichsbeispiel wurde bestätigt, daß jede sekundäre Zelle ihre längste relative Lebensdauer bei einer Arbeitstemperatur zwischen 25°C und 35°C hatte und daß die relative Lebensdauer jeder sekundären Zelle deutlich vermindert war, wenn sie in der Nähe des Brennstoffzellenhauptkörpers 12 auf einer Arbeitstemperatur von etwa 60°C gehalten wurde. Da herausgefunden wurde, daß die Elektroden der Bleibatterie sich aufgrund von Korrosion bei erhöhter Temperatur verschlechtern und zusätzlich die Ladeeffizienz der Nickel Cadmium Zelle sich bei erhöhter Temperatur verschlechtert, besteht die Auffassung, daß die geschilderte Verminderung der relativen Lebensdauer einer übermäßig großen Last zuzuschreiben ist, welche an der sekundären Zelle liegt.

Ausführungsform 2

Als nächstes wird ein Stromerzeugungssystem für ein Elektrofahrzeug entsprechend der zweiten Ausführungsform der Erfindung anhand von Fig. 6 beschrieben, welche schematisch den Aufbau des Stromerzeugungssystems zeigt. Der Einfachheit halber haben gleiche Komponenten, wie die der ersten Ausführungsform,

gleiche Bezugszeichen.

Im Unterschied zur ersten, in Fig. 3 dargestellten Ausführungsform der Erfindung, bei der die sekundären Lithiumzellen 45a und 45b an den sich gegenüberliegenden Seiten des Kältemittelanks 47 angeordnet sind, der zu ihrer Aufheizung dient, sind in der zweiten Ausführungsform der Erfindung die sekundären Lithiumzellen 45a und 45b in der Nähe der sich gegenüberliegenden bzw. abgewandten Seiten einer Reformereinheit 13 zur Zufuhr von Wasserstoffgas zu dem Brennstoffzellenhauptkörper 12 angeordnet. Da die anderen Komponenten außer den sekundären Lithiumzellen 45a und 45b und der Reformereinheit 13 hinsichtlich Aufbau und Funktion denen der ersten Ausführungsform der Erfindung gleichen, ist eine nochmalige Beschreibung dieser Komponenten nicht erforderlich. Bei dieser Ausführungsform wird ein Festkörperelektrolyt verwendet, welcher aus einem Komposit-Material zusammengesetzt ist, das aus einer Mischung von z. B. Poly[bis-(methoxy-ethoxy-ethoxyd)phosphadin] und Polyethylenoxid und einem Lithiumsalz (z. B. LiClO_4 , LiAsF_6 oder ähnlichem) besteht. Zusätzlich wird, ähnlich wie bei der ersten Ausführungsform der Erfindung, ein Kohlenstoffmaterial zum Einschließen und Abgeben von Lithiumionen als Anodenmaterial in den sekundären Lithiumzellen 45a und 45b verwendet und als Kathodenmaterial für die sekundären Lithiumzellen 45a und 45b wird TiS_2 verwendet. Jede der sekundären Lithiumzellen 45a und 45b ist derart hergestellt, daß eine Vielzahl sekundärer Lithiumzellen in Reihe miteinander verbunden sind, so daß eine Ausgangsleistung von beispielsweise 20 KW bei Raumtemperatur erzielt wird. Bei dieser Ausführungsform ist die Reformereinheit 13 derart aufgebaut, daß Wasserstoffgas erzeugt wird, indem Methanol und Wasser als Rohmaterialien hereingenommen werden und dann mit Hilfe eines in der Reformereinheit 13 angeordneten Brenners erhitzt werden; die in der Nähe der Reformereinheit 13 gemessene Umgebungstemperatur steigt durch die von der Reformereinheit 13 abgegebene Wärme auf etwa 100°C an, wodurch unter dem Einfluß der von der Reformereinheit 13 abgestrahlten Wärme jede der an den gegenüberliegenden Seiten der Reformereinheit 13 angeordneten sekundären Lithiumzellen 45a und 45b eine Temperatur von etwa 60°C hat. Wenn unter den genannten Bedingungen die Ausgangsleistung der sekundären Lithiumzellen 45a und 45b gemessen wurde, wurde bestätigt, daß gegenüber der Verwendung der sekundären Lithiumzellen 45a und 45b bei Raumtemperatur die Ausgangsleistung um etwa 20% vergrößert war.

Ähnlich wie bei der vorhergehenden Ausführungsform wurde auch bei dieser Ausführungsform festgestellt, daß im Vergleich zu einer Verwendung bei Raumtemperatur durch die Erwärmung der sekundären Lithiumzellen 45a und 45b mit Hilfe der Reformereinheit 13 ausgezeichnete Auflade-/Entladeeigenschaften aufrechterhalten werden können. Der geschilderte vorteilhafte Effekt wurde nicht nur festgestellt, wenn das für die Kathode der sekundären Lithiumzellen 45a und 45b verwendete TiS_2 durch LiNiO_2 , LiMnO_2 oder ähnliche Materialien ersetzt wurde, sondern auch, wenn für die Anode eine metallisches Lithium enthaltende Verbindung, eine Lithiumlegierung oder eine Lithiumverbindung verwendet wird.

Entweder in der ersten Ausführungsform der Erfindung oder in der zweiten sind die sekundären Lithiumzellen 45a und 45b neben dem Kältemittelank 47 ebenso wie an den gegenüberliegenden Seiten der Reformereinheit

rein 13 angeordnet.

Alternativ können die sekundären Lithiumzellen 45a und 45b neben dem Brennstoffzellenhauptkörper 12 ohne Verlust irgendeines der geschilderten vorteilhaften Effekte angeordnet sein.

Ausführungsform 3

Als nächstes wird im folgenden ein Brennstoffzellen-Stromerzeugungssystem für ein Elektrofahrzeug entsprechend einer dritten Ausführungsform der Erfindung anhand von Fig. 7 beschrieben, welche schematisch den Aufbau des Stromerzeugungssystems zeigt.

Gemäß Fig. 7 enthält das Stromerzeugungssystem einen Brennstoffzellenhauptkörper 12 zur Aufnahme von Wasserstoffgas und Luft (Sauerstoff) zur Erzeugung elektrischer Energie, eine Reformereinheit 13, in der in Gegenwart eines Katalysators in einer Atmosphäre hoher Temperatur unter Verwendung von Methanol und Sauerstoff als Rohmaterialien Wasserstoffgas erzeugt und dann dem Brennstoffzellenhauptkörper 12 zugeführt wird, und eine Sekundärzelle 14, wie eine Bleibatterie oder ähnliches. Der Brennstoffzellenhauptkörper 12 ist in einer geschichteten Struktur aufgebaut, bei der eine Vielzahl von Einheitszellen übereinander geschichtet sind. Jede Einheitszelle ist aus einer Brennstoffelektrode 12b, einer Elektrolytplatte 12a und einer Sauerstoffelektrode 12c zusammengesetzt. Desweiteren enthält der Brennstoffzellenhauptkörper 12 eine Kühlplatte 12d für seine Kühlung, indem ein Kühlmittel (Luft) während der Erzeugung elektrischer Energie eingeleitet wird. Mit der Reformereinheit 13 sind über einen Verdampfer 15 ein Brennstofftank 16a, in dem Methanol gespeichert ist, und ein Wassertank 16b, in dem Wasser gespeichert ist, verbunden. Der Verdampfer 15 ist über Leitungen 17a und 17b mit dem Brennstofftank 16a und dem Wassertank 16b verbunden; die Reformereinheit 13 ist mit dem Verdampfer über eine Leitung 17c verbunden.

Die Reformereinheit 13 ist mit dem linken Ende einer ersten Verbrennungsgasauslaßleitung 18 verbunden, welche sich in einem Zwischenteil in eine zweite Verbrennungsgasauslaßleitung 18a und eine dritte Verbrennungsgasauslaßleitung 18b verzweigt. Die zweite Verbrennungsgasauslaßleitung 18a ist mit der Kühlplatte 12d im Brennstoffzellenhauptkörper verbunden und die dritte Verbrennungsgasauslaßleitung 18b ist mit einer Verbrennungsgasauslaßöffnung verbunden, so daß das durch Betrieb eines Brenners 13a in der Reformereinheit 13 erzeugte Verbrennungsgas über die zweite Leitung 18a zur Kühlplatte 12d und über die dritte Leitung 18b zur Verbrennungsgasauslaßöffnung 19 strömt. Es sei darauf hingewiesen, daß zur Steuerung der Strömung des Verbrennungsgases in Zwischenbereichen der zweiten und dritten Verbrennungsgasauslaßleitungen 18a und 18b Steuerventile 20a und 20b angeordnet sind.

Das linke Ende einer Wasserstoffauslaßleitung 21 ist mit der Reformereinheit 13 verbunden während ihr rechtes Ende mit einem Einlaß der Brennstoffelektrode 12b im Brennstoffzellenhauptkörper 12 verbunden ist. Zusätzlich ist ein Einlaß der Sauerstoffelektrode 12c über eine Leitung 22 mit einem Lufteinlaß 23 verbunden. Zwischen der Sauerstoffelektrode 12c des Brennstoffzellenhauptkörpers 12 und dem Wassertank 16 sind ein Wärmetauscher 24 und eine Wasserrückgewinnungseinheit 25 angeordnet; ein Abgasauslaß der Sauerstoffelektrode 12c ist mit dem Wassertank 16b mittels

Leitungen 26a, 26b und 26c verbunden. Der Wärmetauscher 24 ist mit der Kühlplatte 12d im Brennstoffzellenhauptkörper 12 über eine Leitung 26d verbunden. Der Wärmetauscher 24 ist zur Einleitung von Kühlmittel, beispielsweise Luft oder ähnliches, mit einem Kühlmiteleinlaß 27 verbunden und die Wasserrückgewinnungseinheit 25 ist mit einem Abluftauslaß 28 verbunden. Ein Abgasauslaß der Brennstoffelektrode 12b im Brennstoffzellenhauptkörper 12 ist über eine Leitung 29 mit der Reformereinheit 13 verbunden und der Brennstofftank 16a ist mit der Reformereinheit 13 über eine Leitung 30 verbunden.

Der Brennstoffzellenhauptkörper 12 und die Sekundärzelle 14, die in geschichteter Struktur aus mehreren übereinander angeordneten Bleibatterien oder ähnlichem aufgebaut ist, sind, die Sekundärzelle über Schieb- bzw. Stellschalter 32a und 32b, elektrisch mit einem Konverter 31 verbunden. Der in dem Brennstoffzellenhauptkörper 12 und/oder der Sekundärzelle 14 erzeugte elektrische Strom wird einer Last 33, wie einem Antriebsmotor für ein Elektrofahrzeug oder ähnlichem, zugeführt, und die Sekundärzelle 14 wird mit elektrischem Strom aus dem Brennstoffzellenhauptkörper 12 geladen.

Als nächstes wird eine Betriebsart des entsprechend der dritten Ausführungsform der Erfindung aufgebauten Stromerzeugungssystems beschrieben.

Methanol und Wasser werden aus dem Brennstofftank 16a und dem Wassertank 16b über die Leitungen 17a und 17b dem Verdampfer 15 zugeführt und im Verdampfer 15 verdampft, um ein in der Reformereinheit 13 zu reformierendes Rohmaterial zu erzeugen. Das in dem Verdampfer erzeugte Rohmaterial wird der Reformereinheit 13 über die Leitung 17c zugeführt. Das genannte Rohmaterial wird zusammen mit Methanol, das aus dem Brennstofftank 16a über die Leitung 30 zugeführt wird, und mit von außen zugeführter Luft durch Betrieb eines in der Reformereinheit 13 angeordneten Brenners 13a verbrannt, wodurch in der Reformereinheit 13 Verbrennungsgas, d. h. Wasserstoffgas, hergestellt wird.

Das auf diese Weise erzeugte Wasserstoffgas wird über die Wasserstoffauslaßleitung 21 der Brennstoffelektrode 12b im Brennstoffzellenhauptkörper 12 zugeführt, während Luft (Sauerstoff) der Sauerstoffelektrode 12c vom Lufteinlaß 23 her über die Leitung 22 zugeführt wird. Zusätzlich wird ein vom Kühlmiteleinlaß 27 her zugeführtes Kühlmittel, z. B. Luft oder ähnliches, in dem Wärmetauscher 24 erwärmt und über eine Leitung 26d der Kühlplatte 12d im Brennstoffzellenhauptkörper 12 zugeführt.

Wenn der Brennstoffzellenhauptkörper 12 seinen Betrieb beginnt, ist das in dem Zwischenbereich der zweiten Verbrennungsgasauslaßleitung 18a angeordnete Ventil 20a geöffnet und das in dem Zwischenbereich der dritten Verbrennungsgasauslaßleitung 18b angeordnete Ventil 20b geschlossen, wodurch in der Reformereinheit 13 mit Hilfe des Brenners 13a erzeugtes Verbrennungsgas über die erste und zweite Verbrennungsgasauslaßleitung 18 und 18a in die Kühlplatte 12d des Brennstoffzellenhauptkörpers 12 strömt, um die der Kühlplatte 12d als Kühlmittel zugeführte Luft zusätzlich zu erwärmen. Auf diese Weise wird der Brennstoffzellenhauptkörper 12 in kurzer Zeit (z. B. etwa 20 bis 30 Minuten) auf eine vorbestimmte Temperatur (z. B. 80°C) aufgeheizt, und wenn die Temperatur des Brennstoffzellenhauptkörpers 12 auf den vorbestimmten Wert erhöht ist, setzt die Stromerzeugung ein. Während der An-

fangsphase, bis die Stromerzeugung im Brennstoffzellenhauptkörper 12 beginnt, wird der Last 33 die notwendige elektrische Energie von der Sekundärzelle 14 zugeführt. Wenn die Stromerzeugung in dem Brennstoffzellenhauptkörper 12 begonnen hat, werden die Umschalter 32a und 32b von der Seite der Sekundärzelle 14 zur Seite des Brennstoffzellenhauptkörpers 12 umgeschaltet, so daß die im Brennstoffzellenhauptkörper 12 erzeugte elektrische Energie der Last 33 über den Konverter 31 zugeführt wird.

Nach Beginn der Erzeugung elektrischer Energie im Brennstoffzellenhauptkörper 12 wird das in der zweiten Verbrennungsgasauslaßleitung 18a angeordnete Ventil 20a geschlossen und das in der dritten Verbrennungsgasauslaßleitung 18b angeordnete Ventil 20b geöffnet, wodurch das von der Reformereinheit 31 her zugeführte Verbrennungsgas nach außen durch die Verbrennungsgasauslaßöffnung 19 abgegeben wird. Nicht in Reaktion getretenes, von der Brennstoffelektrode 12b im Brennstoffzellenhauptkörper 12 abgegebenes Wasserstoffgas wird über eine Leitung 29 dem Brenner 13a in der Reformereinheit 13 zugeführt, so daß es mit der von außen zugeführten Luft (Sauerstoff) verbrannt wird. Auf diese Weise kann die Menge von aus dem Brennstofftank 16a zugeführten Methanol verringert werden.

Die von der Sauerstoffelektrode 12c im Brennstoffzellenhauptkörper 12 abgegebene Luft (Sauerstoff) wird über die Leitung 26a im Wärmetauscher 24 zurückgeschickt. Da in der von der Sauerstoffelektrode 12c abgegebenen Luft eine große Menge an Feuchtigkeit enthalten ist, wird die Luft durch die Leitung 26b der Wasserrückgewinnungseinheit 25 zugeführt. Dann wird in der Wasserrückgewinnungseinheit 25 rückgewonnenes Wasser durch die Leitung 26c dem Wassertank 16b zugeführt. Die im Wasserrückgewinnungstank 25 gesammelte Luft wird über einen Abluftauslaß 28 nach außen abgegeben; die der Kühlplatte 12d zugeführte Luft wird in ähnlicher Weise durch eine Leitung 34 und einen Kühlmittelauslaß nach außen abgegeben.

Während der Anfangsphase, bis die Erzeugung elektrischer Energie im Brennstoffzellenhauptkörper 12 einsetzt, wird die Luft, die durch Mischen mit dem von der Reformereinheit 13 her zugeführten Verbrennungsgas erwärmt ist, der Kühlplatte 12d zugeführt. Während der Brennstoffzellenhauptkörper 12 elektrische Energie erzeugt, wird die dem Wärmetauscher 24 über einen Kühlmittleinlaß 27 zugeführte Luft als Kühlmittel der Kühlplatte 12d durch die Leitung 26d zugeführt, um den Brennstoffzellenhauptkörper 12 mit als Kühlmittel dienender Luft zu kühlen.

Entsprechend der dritten Ausführungsform der Erfindung kann die Zeitdauer, die während der Anfangsphase, bis die Erzeugung elektrischer Energie im Brennstoffzellenhauptkörper 12 beginnt, vergeht, verkürzt werden, indem das vom Brenner 13a in der Reformereinheit 13 erzeugte Verbrennungsgas zur Kühlplatte 12d im Brennstoffzellenhauptkörper 12 strömen kann und die der Kühlplatte 12d zugeführte Luft mit dem Verbrennungsgas aufgeheizt wird, so daß der Brennstoffzellenhauptkörper 12 in kurzer Zeit auf eine vorbestimmte Temperatur aufgeheizt wird.

Ausführungsform 4

Als nächstes wird ein Brennstoffzellenstromerzeugungssystem für ein Elektrofahrzeug entsprechend einer vierten Ausführungsform der Erfindung anhand von Fig. 8 beschrieben, welche schematisch die Struktur des

Stromerzeugungssystems zeigt.

Diese Ausführungsform betrifft den Fall, daß ein Brennstoffzellenhauptkörper 12 mit einer Flüssigkeit (z. B. Wasser) als der Kühlmittelplatte 12d zuzuführendes Kühlmittel in dem Stromerzeugungssystem verwendet wird.

Gemäß Fig. 8 ist ein Kühlmittelvorwärmer 37 über eine Leitung 36a mit einem Kühlmittleinlaß in der Kühlplatte 12d in einem Brennstoffzellenhauptkörper 12 verbunden, während eine Wärmestrahlerereinheit 38 mit einem Kühlmittelauslaß derselben über eine Leitung 36b verbunden ist. Der Kühlmittelvorwärmer 37 und die Wärmestrahlerereinheit 38 sind über eine Leitung 36c miteinander verbunden. Zusätzlich sind mit dem Kühlmittelvorwärmer 37 eine zweite Verbrennungsgasauslaßleitung 18a, die von einer Reformereinheit 13 her kommt, und eine Leitung 39 verbunden, die mit einer dritten Verbrennungsgasauslaßleitung 18b verbunden ist; zwischen den Leitungen 36b und 36c ist als Überbrückung eine Leitung 36d mit einem in einem Zwischenbereich angeordneten Ventil 40 vorgesehen. Andere Komponenten als die genannten sind in Struktur und Funktion im wesentlichen gleich mit denen, die das Stromerzeugungssystem entsprechend der dritten, anhand von Fig. 7 beschriebenen Ausführungsform der Erfindung bilden. Eine wiederholte Beschreibung dieser Komponenten ist somit nicht erforderlich.

Bei dieser Ausführungsform ist während der Anfangsphase, bis die Erzeugung elektrischer Energie im Brennstoffzellenhauptkörper 12 einsetzt, ein in dem Zwischenbereich der zweiten Verbrennungsgasauslaßleitung 18a angeordnetes Ventil 20a geöffnet; ein im Zwischenbereich der dritten Verbrennungsgasauslaßleitung 18b angeordnetes Ventil 20b ist jedoch geschlossen, so daß durch den Betrieb eines Brenners 13a in der Reformereinheit 13 erzeugtes Verbrennungsgas über die ersten und zweiten Verbrennungsgasleitungen 18 und 18a in den Kühlmittelvorwärmer 37 strömt und ein flüssiges Kühlmittel (z. B. Wasser) aufgeheizt wird, welches der Kühlplatte 12d von dem Kühlmittelvorwärmer 37 her zugeführt wird, so daß der Brennstoffzellenhauptkörper 12 in kurzer Zeit (z. B. 20 bis 30 Minuten) auf eine vorbestimmte Temperatur (z. B. 80°C) aufgeheizt wird. Nach Durchströmen des Kühlmittelvorwärmers 37 wird das Verbrennungsgas nach außen durch eine Leitung 39 und eine Verbrennungsgasauslaßöffnung 19 abgegeben. Sobald die Temperatur des Brennstoffzellenhauptkörpers 12 auf die vorbestimmte Temperatur erhöht ist, beginnt die Stromerzeugung im Brennstoffzellenhauptkörper 12. Wenn das Kühlmittel von der Kühlplatte 12d abgegeben wird, wird es über die Leitung 36b, die Wärmestrahlerereinheit 38 und die Leitung 36c zum Kühlmittelvorwärmer 37 rückgeführt. Die übrigen Funktionen des Stromerzeugungssystems stimmen im wesentlichen mit denen der anhand von Fig. 7 beschriebenen dritten Ausführungsform der Erfindung überein.

Auch bei dieser Ausführungsform strömt während des Betriebs des Brennstoffzellenhauptkörpers 12 durch den Betrieb des Brenners 13a in der Reformereinheit 13 erzeugtes Verbrennungsgas in den Kühlmittelvorwärmer 37, so daß das flüssige Kühlmittel, welches der Kühlplatte 12d im Brennstoffzellenhauptkörper 12 zugeführt wird, aufgeheizt wird, so daß die Temperatur des Brennstoffzellenhauptkörpers 12 in kurzer Zeit auf einen vorbestimmten Wert erhöht wird, was zu einer wesentlichen Verkürzung der Startzeit des Brennstoffzellenhauptkörpers führt.

Als nächstes wird ein Brennstoffzellenstromerzeugungssystem für ein Elektrofahrzeug entsprechend einer fünften Ausführungsform der Erfindung anhand von Fig. 9 beschrieben, welche schematisch die wesentlichen, das Stromerzeugungssystem bildenden Komponenten zeigt.

Bei dieser Ausführungsform ist eine Einheitszelle aus einer Brennstoffelektrode 12b, einer Elektrolytplatte 12a, einer Sauerstoffelektrode 12c und einer Kühlplatte 12d zusammengesetzt; eine Vielzahl von Einheitszellen sind in horizontaler Lage übereinander geschichtet, um einen Brennstoffzellenhauptkörper 12 mit geschichteter Struktur zu bilden. An der oberen Oberfläche des Brennstoffzellenhauptkörpers ist eine Heizplatte 40a angeordnet; an der unteren Oberfläche ist eine weitere Heizplatte 40b befestigt. Mit den Heizplatten 40a und 40b sind eine erste Verbrennungsgasauslaßleitung 18, eine zweite Verbrennungsgasauslaßleitung 18a und eine vierte Verbrennungsgasauslaßleitung 18c verbunden, so daß das in einer Reformereinheit 13 erzeugte Verbrennungsgas den Heizplatten 40a und 40b durch die Verbrennungsgasauslaßleitungen 18, 18a und 18c zugeführt wird. Das den Heizplatten 40a und 40b zugeführte Verbrennungsgas wird nach außen über Leitungen 41a und 41b und einen Verbrennungsgasauslaß 42 abgegeben. Die übrigen Funktionen des Stromerzeugungssystems sind im wesentlichen die gleichen wie die der dritten, anhand von Fig. 7 beschriebenen Ausführungsform der Erfindung.

Bei der fünften Ausführungsform wird während der Anfangsphase, bis die Erzeugung elektrischer Energie mit dem Brennstoffzellenhauptkörper 12 beginnt, das durch Betrieb eines Brenners 13a in der Reformereinheit 13 erzeugte Verbrennungsgas über die erste und zweite Verbrennungsgasauslaßleitung 18 und 18a den Heizplatten 40a und 40b zugeführt, so daß der gesamte Brennstoffzellenhauptkörper 12 in kurzer Zeit auf eine vorbestimmte Temperatur aufgeheizt wird, was zu einer wesentlichen Verkürzung der Anfangszeit führt, bis die Erzeugung elektrischer Energie mit dem Brennstoffzellenhauptkörper 12 beginnt.

Ausführungsform 6

Als nächstes wird ein Brennstoffzellenstromerzeugungssystem für ein Elektrofahrzeug entsprechend einer sechsten Ausführungsform der Erfindung anhand von Fig. 10 beschrieben, welche die wesentlichen, das Stromerzeugungssystem bildenden Komponenten zeigt.

Bei dieser Ausführungsform sind erste und zweite Verbrennungsgasauslaßleitungen 18 und 18a mit einem Behälter 43 verbunden, in welchem ein Brennstoffzellenhauptkörper 12 aufgenommen ist, so daß das in einer Reformereinheit 13 erzeugte Verbrennungsgas dem Brennstoffzellenhauptkörper 12 über die erste und zweite Verbrennungsgasauslaßleitung 18 und 18a zugeführt wird. Nach Durchströmen des Behälters 42 wird das Verbrennungsgas über eine Leitung 44 und einen Verbrennungsgasauslaß 42 nach außen abgegeben. Die übrigen Funktionen des Stromerzeugungssystems sind im wesentlichen die gleichen wie die der anhand von Fig. 7 beschriebenen dritten Ausführungsform der Erfindung.

Auch bei dieser Ausführungsform wird während der Anfangsphase, bis die Erzeugung elektrischer Energie

mit dem Brennstoffzellenhauptkörper 12 beginnt, das in der Reformereinheit 13 erzeugte Verbrennungsgas über die erste und zweite Verbrennungsgasauslaßleitung 18 und 18a dem Behälter 43 zugeführt, so daß der gesamte Brennstoffzellenhauptkörper 12, wie bei der vorhergehenden Ausführungsform, in kurzer Zeit auf eine vorbestimmte Temperatur aufgeheizt wird, was zu einer wesentlichen Verkürzung der Anfangszeit führt, bis die Erzeugung elektrischer Energie im Brennstoffzellenhauptkörper 12 beginnt.

Bei jeder der dritten bis sechsten Ausführungsform der Erfindung kann die Anzahl der in einem Fahrzeug zu montierenden Sekundärzellen reduziert werden, weil die Anfangsphase bis zum Beginn der Erzeugung elektrischer Energie im Brennstoffzellenhauptkörper 12 verkürzt werden kann und ferner die Zeitdauer gleichermaßen verkürzt werden kann, während der die elektrische Energie von der Sekundärzelle 14, wie einer Bleibatterie oder ähnlichem, geliefert werden muß, welche zusätzlich im Stromerzeugungssystem angeordnet ist. Wenn das Stromerzeugungssystem unter Verwendung einer Kombination von zwei oder mehr aus der dritten bis sechsten Ausführungsform der Erfindung ausgewählten Ausführungsformen aufgebaut ist, kann die Anfangsphase bis zum Beginn der Erzeugung elektrischer Energie mit dem Brennstoffzellenhauptkörper weiter verkürzt werden.

Während die Erfindung im Vorstehenden unter Bezugnahme auf den Fall, daß das Stromerzeugungssystem für ein Elektrofahrzeug verwendet wird, beschrieben wurde, ist sie keinesfalls nur auf die Anwendung bei Elektrofahrzeugen beschränkt sondern kann für jedes andere Stromerzeugungssystem eingesetzt werden, z. B. eine bewegliche Strom- bzw. Leistungsquelle mit geringem Gewicht und kompakter Struktur.

Wie aus der vorstehenden Beschreibung hervorgeht, umfaßt ein Brennstoffzellenstromerzeugungssystem entsprechend einer ersten Lösung der Erfindungsaufgabe eine Brennstoffzelle mit einem Film aus hochmolekularem Material mit ionischer Leitfähigkeit, um bei niedriger Temperatur (40–100°C) als in der Brennstoffzelle einsetzbare elektrolytische Schicht zu arbeiten, und eine sekundäre Lithiumzelle mit einer nichtwässrigen Lösung oder einem dafür verwendeten Festkörperelektrolyt, um als eine Sekundärzelle zu dienen. Mit diesem Aufbau kann die sekundäre Lithiumzelle exzellente Auflade-/Entladeeigenschaften innerhalb des Arbeitstemperaturbereiches der Brennstoffzelle aufrechterhalten. Mit anderen Worten erzeugt mit dem so aufgebauten Stromerzeugungssystem die für das Stromerzeugungssystem verwendete Brennstoffzelle kontinuierlich elektrische Energie für die Last bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur, und für die sekundäre Lithiumzelle zur Versorgung der Last mit zusätzlicher Energie besteht keine Gefahr eines unerwünschten Temperaturanstiegs, sondern sie besitzt innerhalb des Arbeitstemperaturbereiches ausgezeichnete Auflade-/Entladeeigenschaften. Als Folge hat das Stromversorgungssystem zuverlässig die Funktion, die als Stromquelle für ein Elektrofahrzeug erforderlich ist, d. h. eine Funktion, bei der der Brennstoffzellenhauptkörper die Aufgabe übernimmt, die für eine genügend lange Reichweite erforderliche Energie zu erzeugen, und die Sekundärzelle die Aufgabe übernimmt, die Energie zu erzeugen, die nicht nur während der Anfangsphase, bis die Energieerzeugung mit der Brennstoffzelle beginnt, sondern auch zum Zeitpunkt einer Laständerung erforderlich ist. Da es möglich ist, daß die Sekundärzelle innerhalb des Wär-

mestrahlungsbereiches des Brennstoffzellenhauptkörpers ausgezeichnete Auflade-/Entladeeigenschaften beibehält, ist es zusätzlich möglich, sie nahe dem Brennstoffzellenhauptkörper anzuordnen. Das Stromerzeugungssystem kann dadurch kompakt aufgebaut sein.

Bei dem Stromerzeugungssystem, das entsprechend einer zweiten Lösung der Erfindungsaufgabe aufgebaut ist, kann der Brennstoffzellenhauptkörper eine verbesserte Strom- bzw. Leistungserzeugungseffizienz haben, weil die Zeitdauer, die vergeht, bis der Brennstoffzellenhauptkörper mit der Erzeugung elektrischer Energie beginnen kann (d. h. die Anfangszeit, bis die Erzeugung elektrischer Energie mit dem Brennstoffzellenhauptkörper beginnt), durch Aufheizen des Brennstoffzellenhauptkörpers auf eine vorbestimmte Temperatur wesentlich verkürzt werden kann, indem das Verbrennungsgas verwendet wird, das bei Erzeugung des Wasserstoffgases in der Brennstoffzelle gebraucht wird. Da die Verbesserung der Stromerzeugungseffizienz des Brennstoffzellenhauptkörpers eine Verringerung der elektrischen Energie ermöglicht, welche von der in Kombination mit dem Brennstoffzellenhauptkörper arbeitenden Sekundärzelle bereitgestellt werden muß, kann die Anzahl von Sekundärzellen verringert werden. Auf diese Weise kann das Stromerzeugungssystem mit geringerem Gewicht und kompakt aufgebaut werden.

Patentansprüche

1. Brennstoffzellenstromerzeugungssystem enthaltend
eine Reformereinheit (13) zum Erhitzen und Zersetzen eines Rohmaterials, das aus einem flüssigen Brennstoff und Wasser als Hauptbestandteile zusammengesetzt ist, wobei Verbrennungsgas zum Erzeugen von Wasserstoffgas verwendet wird, eine Brennstoffzelle (12) zur kontinuierlichen Versorgung einer vorbestimmten Last (33) mit elektrischer Energie, welche Brennstoffzelle (12) umfaßt eine elektrolytische Schicht (12a), eine längs einer Hauptoberfläche der elektrolytischen Schicht (12a) angeordnete Brennstoffelektrode (12b) und eine längs der anderen Hauptoberfläche der elektrolytischen Schicht (12a) angeordnete Sauerstoffelektrode (12c), wobei die Brennstoffelektrode (12b) das in der Reformereinheit (13) erzeugte Wasserstoffgas aufnimmt und die Sauerstoffelektrode (12c) Sauerstoff aufnimmt, so daß elektrische Energie erzeugt wird, Sekundärzellen (45a, 45b) zur Versorgung der Last (33) mit einer erforderlichen Menge an elektrischer Energie zumindest während der Anfangszeit, bis die Erzeugung elektrischer Energie in der Brennstoffzelle (12) beginnt, oder zu der Zeit zu der sich die Größe der Last (33) verändert, und eine Einrichtung (48a, 48b) zur Leistungsverschiebung oder zum Umschalten der Quelle der der Last (33) zuzuführenden elektrischen Energie von der Brennstoffzelle (12) zur Sekundärzelle (45a, 45b) oder von der Sekundärzelle (45a, 45b) zur Brennstoffzelle (12), wobei die elektrolytische Schicht (12a), die die Brennstoffzelle (12) aufbaut, aus einem Film hochmolekularen Materials mit ionischer elektrischer Leitfähigkeit zusammengesetzt ist und die Sekundärzelle (45a, 45b) eine sekundäre Lithiumzelle ist, welche aus einem auf nichtwässriger Lösung basierenden Material oder einem auf einem Festkörper-

elektrolyt basierenden Material als Elektrolyt besteht.

2. Brennstoffzellenstromerzeugungssystem, enthaltend

eine Reformereinheit (13) zum Erhitzen und Zersetzen eines Rohmaterials, das aus einem flüssigen Brennstoff und Wasser als Hauptbestandteile zusammengesetzt ist, wobei Verbrennungsgas zum Erzeugen von Wasserstoffgas verwendet wird, eine Brennstoffzelle (12) zur kontinuierlichen Versorgung einer vorbestimmten Last (33) mit elektrischer Energie, welche Brennstoffzelle (12) eine Brennstoffelektrode (12b) und eine Sauerstoffelektrode (12c) mit einer zwischen der Brennstoffelektrode (12b) und der Sauerstoffelektrode (12c) angeordneten elektrolytischen Schicht (12a) umfaßt, wobei die Brennstoffelektrode (12b) das in der Reformereinheit (13) erzeugte Wasserstoffgas aufnimmt und die Sauerstoffelektrode (12c) Sauerstoff aufnimmt, so daß elektrische Energie erzeugt wird, eine Sekundärzelle (14) zur Versorgung der Last (33) mit der erforderlichen Menge an elektrischer Energie zumindest während der Anfangszeit, bis die Erzeugung elektrischer Energie in der Brennstoffzelle (12) beginnt, oder zu der Zeit zu der sich die Größe der Last (33) verändert, und eine Einrichtung (32a, 32b) zur Leistungsverschiebung bzw. zum Umschalten der Quelle der der Last (33) zuzuführenden elektrischen Energie von der Brennstoffzelle (12) zur Sekundärzelle (14) oder von der Sekundärzelle (14) zur Brennstoffzelle (12), wobei das Stromerzeugungssystem eine Brennstoffzellenheizvorrichtung (12d, 18, 18a, 20a) zum Aufheizen der Brennstoffzelle (12) auf eine vorbestimmte Temperatur für das Ingangsetzen der Erzeugung elektrischer Energie durch die Brennstoffzelle (12), indem das zum Erhitzen und Zersetzen des Rohmaterials in der Reformereinheit (13) verwendete Verbrennungsgas der Brennstoffzellenseite zugeleitet wird, aufweist.

3. Stromerzeugungssystem nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrolytische Schicht (12) aus einem Film hochmolekularen Materials mit ionischer Leitfähigkeit zusammengesetzt ist, und daß die Sekundärzelle (14) eine sekundäre Lithiumzelle ist, welche aus einem auf nichtwässriger Lösung basierenden Material oder einem auf einem Festkörperelektrolyt basierenden Material als Elektrolyt besteht.

4. Stromerzeugungssystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sekundäre Lithiumzelle (45a, 45b) als Anodenmaterial ein Kohlenstoffmaterial enthält.

5. Stromerzeugungssystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die sekundäre Lithiumzelle (14) ein Kohlenstoffmaterial als ein Anodenmaterial enthält, welches Kohlenstoffmaterial eine Graphitstruktur hat und aus einem aus Kristalliten bestehenden kristallinen Bereich und einem amorphen Bereich zusammengesetzt ist.

6. Stromerzeugungssystem nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Abstand $d_{(002)}$ zwischen benachbarten (002) Ebenen des Kohlenstoffmaterials, gemessen mittels Röntgendiffraktionsverfahren, 0,37 nm oder weniger beträgt.

7. Stromerzeugungssystem nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere

re Länge L_a des Kohlenstoffmaterials in Richtung der a-Achse, gemessen aus der Diffraktionsspitze der (110) Ebene oder (10) Ebene mittels Röntgendiffraktionsverfahren, 10 nm oder mehr beträgt.

8. Stromerzeugungssystem nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Länge L_c des Kohlenstoffmaterials in Richtung

der c-Achse, gemessen aus der Diffraktionsspitze der (002) Ebene oder (004) Ebene mittels Röntgendiffraktionsverfahren, 15 nm oder mehr beträgt.

9. Stromerzeugungssystem nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis R_1/R_2 der Spitzenintensität R_1 von

1360 cm^{-1} in einem Ramanspektrum des Kohlenstoffmaterials zur Spitzenintensität R_2 von

1580 cm^{-1} in einem Ramanspektrum des Kohlenstoffmaterials 1 oder weniger beträgt, wobei das

Ramanspektrum mittels eines Argon-Lasers mit einer Wellenlänge von 514,5 nm als Lichtquelle gemessen wird.

10. Stromerzeugungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die

Sekundärzelle (45a, 45b) in der Nähe eines Kühlmittel tanks (47) angeordnet ist, der zur Zufuhr eines Kühlmittels zum Kühlen der Brennstoffzelle

(12) vorgesehen ist, wenn diese elektrische Energie erzeugt.

11. Stromerzeugungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die

Sekundärzelle (45a, 45b) in der Nähe der Reformereinheit (13) angeordnet ist.

12. Stromerzeugungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die

Sekundärzelle in der Nähe der Brennstoffzelle angeordnet ist.

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

FIG. 1

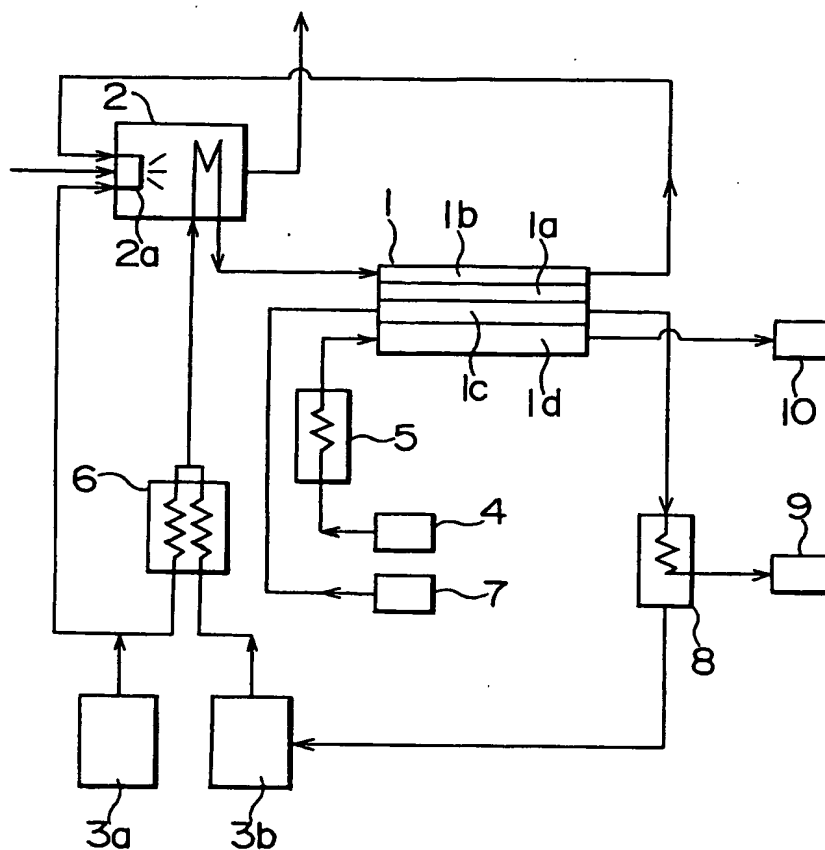


FIG. 2

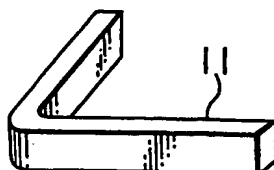


FIG. 3

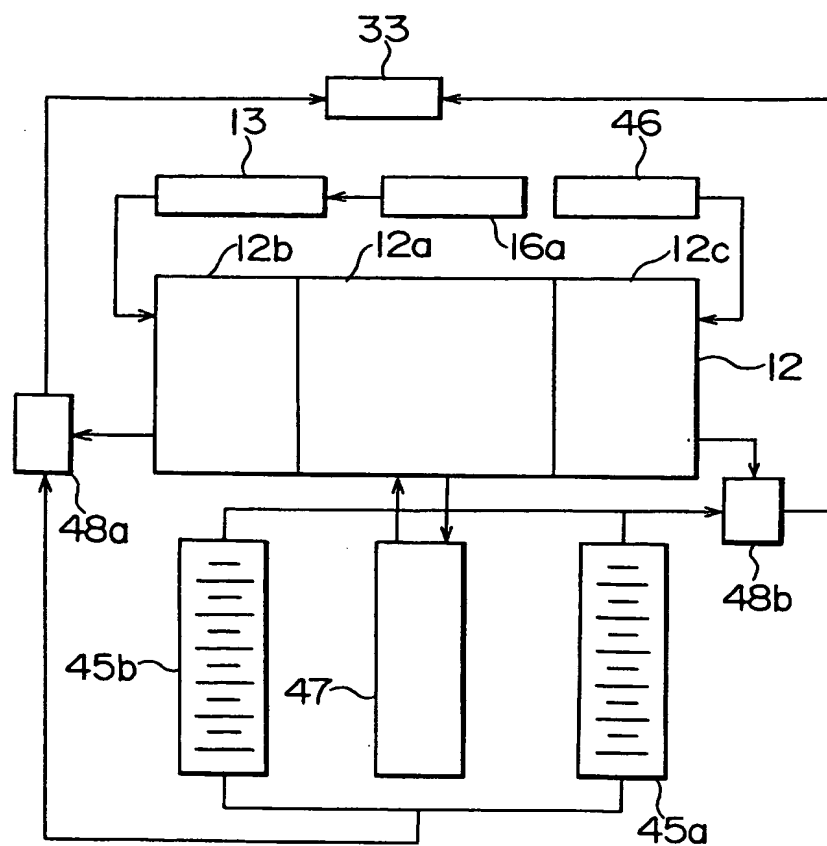


FIG. 4

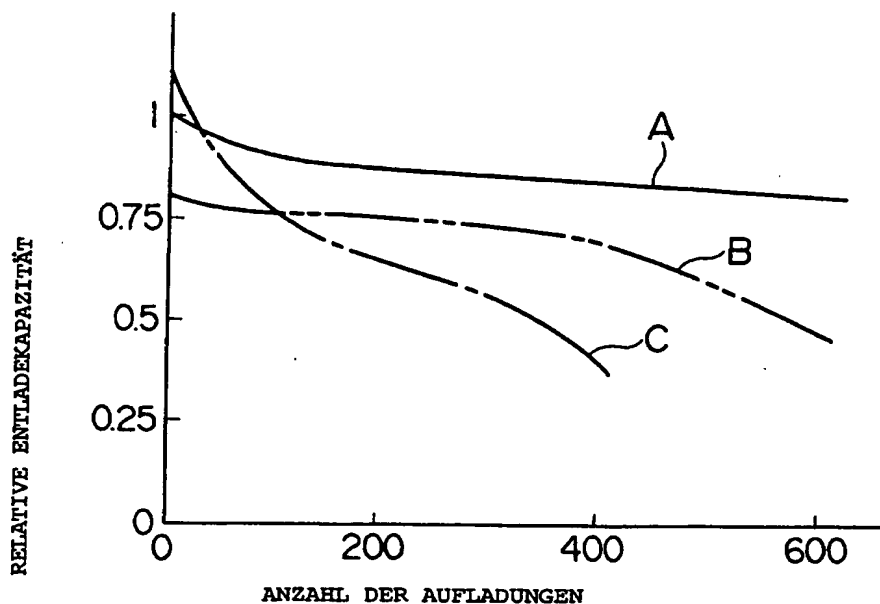


FIG. 5

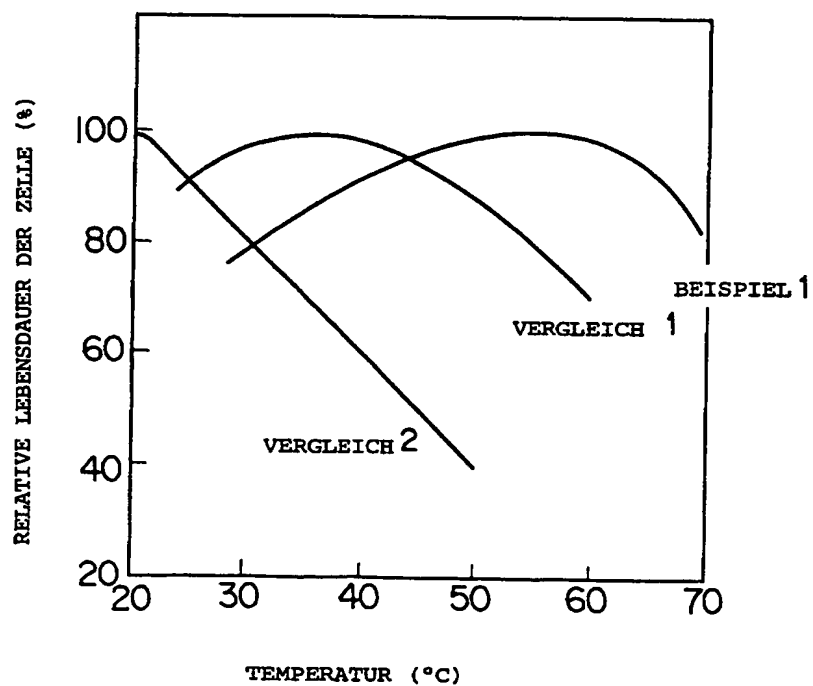


FIG. 6

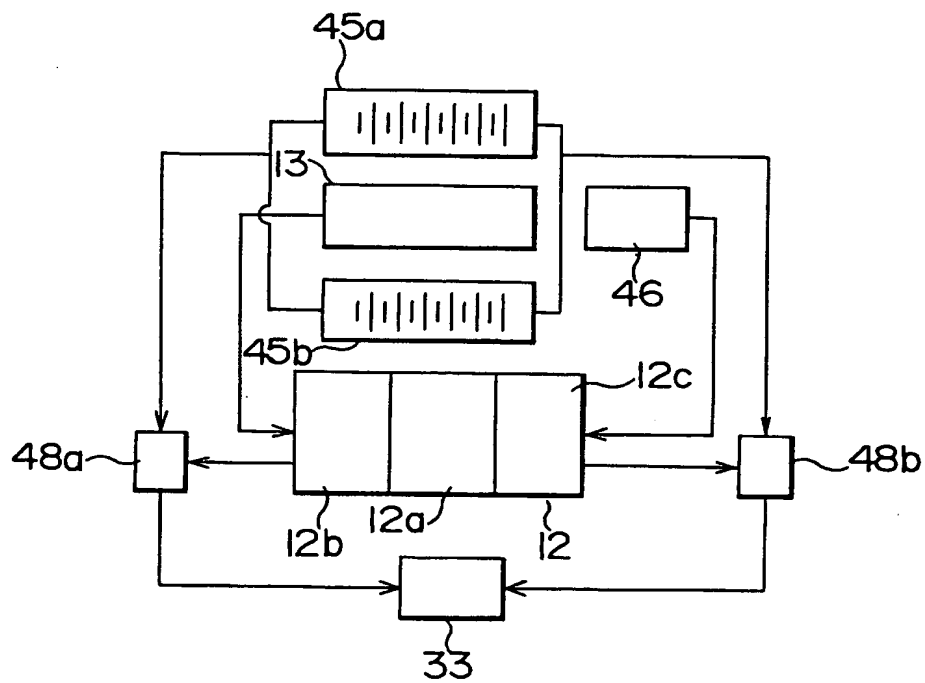


FIG. 8

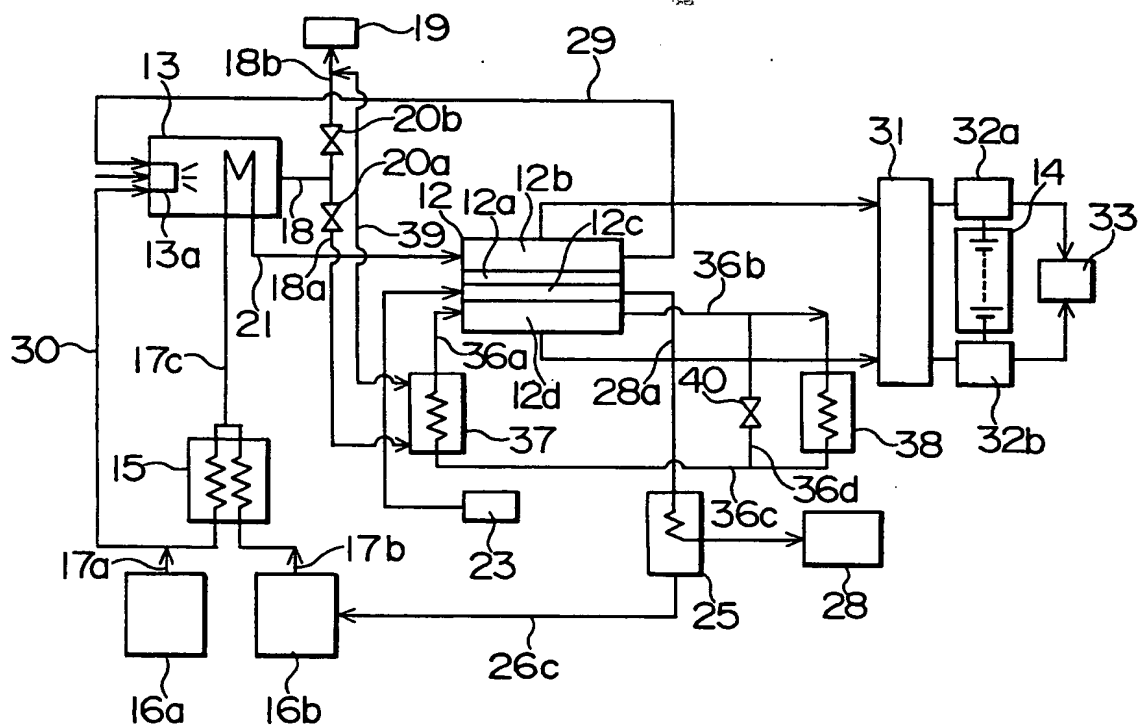


FIG. 9

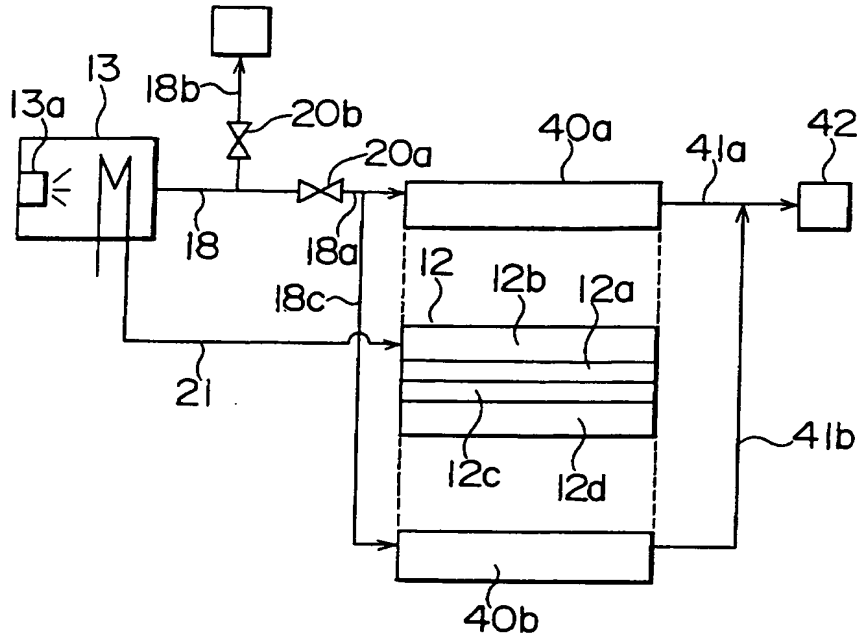


FIG. 10

